

УДК 691.32

СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА ТИПА ОМЭ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

¹Рахимов М.А., ¹Рахимова Г.М., ²Баландина И.В., ¹Тоимбаева Б.М., ¹Хан М.А.

¹Карагандинский государственный технический университет, Караганда,

e-mail: han_maks@mail.ru;

²ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет», Москва

В статье рассматривается технологическая схема приготовления гидрофобизирующего модификатора ОМЭ. Приводится описание способа приготовления органоминеральной эмульсии и указывается ее состав. Определено оптимальное количество дозируемой добавки ОМЭ, оказывающие влияние на нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста. В статье приводятся данные по водоотделению модифицированных растворных смесей. Установлено, что помимо эффективного разжижающего эффекта, предлагаемый модификатор обладает одновременно ускоряющим структурообразующим действием. Приведены данные по структурному и фазовому состоянию цементного камня. Рассмотрены рентгенограммы цементного камня в возрасте 28 суток. Полученные данные свидетельствуют, что применение органоминерального модификатора ОМЭ улучшает параметры микроструктуры цементного камня, что способствует повышению эксплуатационных свойств бетона.

Ключевые слова: гидрофобизатор, жидкий модификатор, органоминеральная эмульсия (ОМЭ), водоотделение, подвижность, рентгенограмма

PROPERTIES OF COMPLEX ORGANIC-TYPE MODIFIER OME FOR TECHNOLOGY SPECIAL-PURPOSE CONCRETES

¹Rakhimov M.A., ¹Rakhimova G.M., ²Balandina I.V., ¹Toimbaeva B.M., ¹Khan M.A

¹Karaganda State Technical University, Karaganda, e-mail: han_maks@mail.ru;

²National Research University Moscow State University of Civil Engineering (MGSU), Moscow

The paper examines the technological scheme of preparing OME water-repellent modifier. Methods of preparing water-repellent emulsion and its composition have been described. The optimum amount of the OME additive affecting the normal density and setting time of the cement paste has been determined. The article presents the data on water separation of modified mortars. It is found that in addition to the effective flushing effect, the proposed modifier simultaneously has an accelerating nucleating effect. The paper presents the data on the structure and phase state of the cement stone. The cement paste radiographs at the age of 28 days have been examined. The studies confirmed that the use of organic-OME modifier improved parameters of the cement paste microstructure, thereby increasing operational properties of concrete.

Keywords: water-repellent modifier, liquid modifier, organic-mineral emulsion (OME), water segregation, mobility, radiography

Широкому производственному внедрению высокоэффективных комплексных гидрофобизирующих модификаторов в технологию бетонных и железобетонных изделий специального назначения предшествовали: изучение сырьевых ингредиентов входящих в состав модификаторов, их приготовление и испытание в лабораторных условиях бетонов на их основе различного состава, выпуск опытно-промышленных партий железобетонных изделий, разработка нормативно-технической документации.

При разработке технологической схемы приготовления жидких модификаторов типа ОМЭ в виде прямой эмульсии жирового гудрона в водном растворе ЛСТ был использован научно-практический опыт, описанный в работах [1- 5].

Способ приготовления гидрофобизирующего модификатора ОМЭ (органоминеральная эмульсия) включает следующие технологические операции (рис. 1). Пред-

варительно разогреть (до температуры 40-60°C) отдозированные продукты (из емкости 1 и 2) жировой гудрон и лигносульфонаты технические совмещаются с половиной необходимой нагретой воды в смесителе 6. Полученную смесь исходных компонентов диспергируют с помощью диспергатора РПА 7 в течение 3-5 мин. При этом необходимо отметить, что время диспергирования подбирается опытным путем и напрямую будет зависеть от природы эмульгирующего и гидрофобизирующего компонента. Как правило, полученные эмульсии по глобулярному составу относятся к тонкодисперсным.

Затем предварительно разогреваем смолу древесную омыленную, которую добавляем ко второй части воды, необходимой для приготовления модификатора и совмещаем с нашей прямой эмульсией. Затем полученную смесь повторно подвергаем диспергированию и переливаем в емкость 10 для хранения готового модификатора.

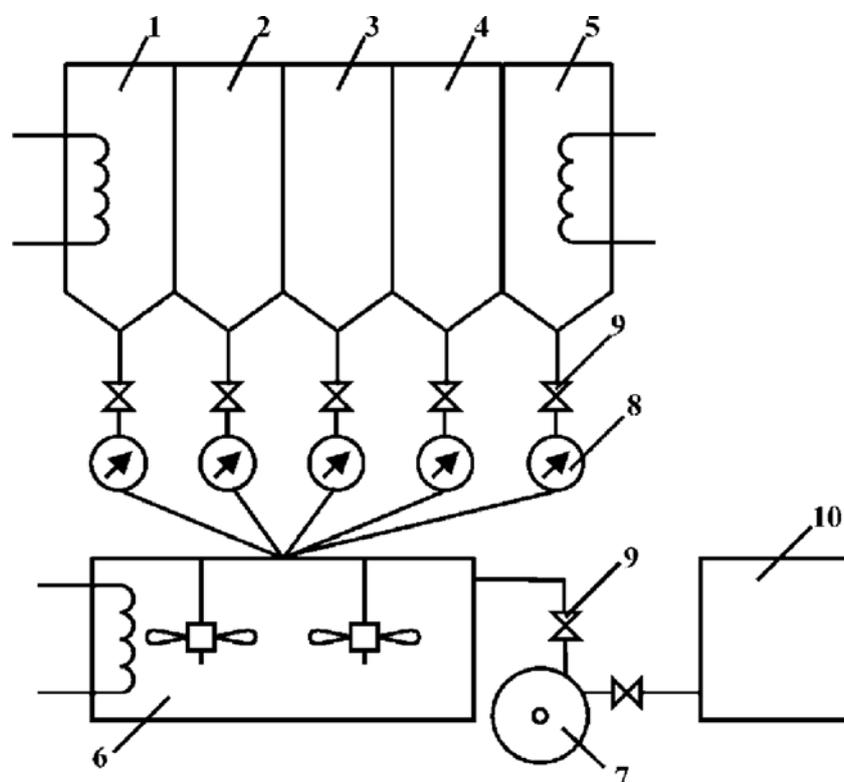


Рис. 1. Схема приготовления гидрофобизирующего органоминерального модификатора ОМЭ в виде прямой эмульсии:

1 – емкость с лигносульфонатами техническими; 2 – емкость жирового гудрона; 3 – емкость для смолы древесной омыленной; 4 – емкость для ускорителя твердения; 5 – емкость воды; 6 – смеситель с подогревом; 7 – роторно-пульсационный аппарат РПА; 8 – дозаторы; 9 – вентили; 10 – емкость готового модификатора

Таблица 1

Состав гидрофобизирующего органоминерального модификатора типа ОМЭ

| Ингредиенты, входящие в состав модификатора | Содержание компонентов, мас. % |
|---|--------------------------------|
| Технические лигносульфонаты | 0,9-1,5 |
| Жировой гудрон | 0,6-1,0 |
| Соли неорганических кислот | 22-35 |
| Смола древесная омыленная | 0,5-0,8 |
| Вода | Остальное до 100 % |

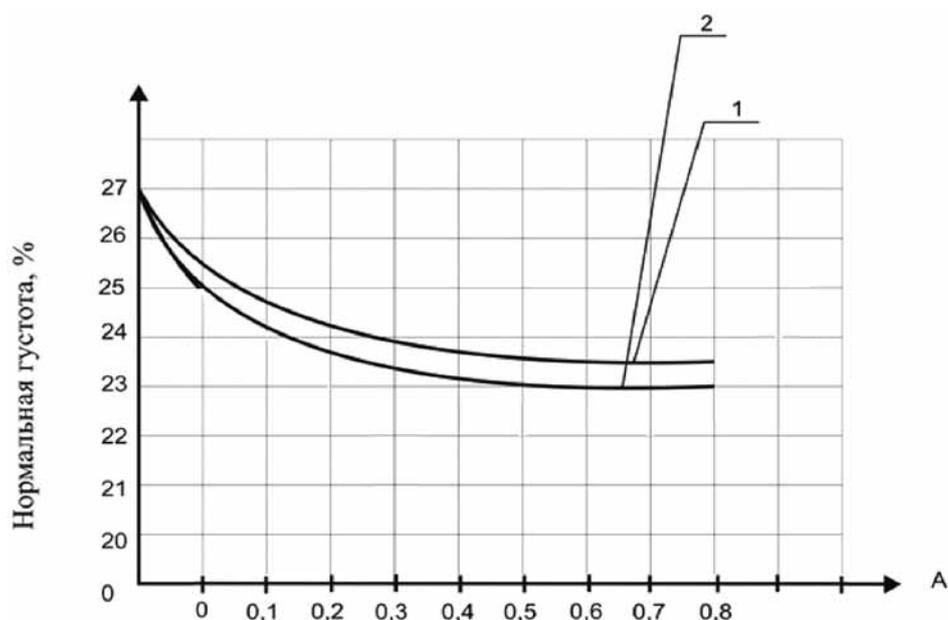


Рис. 2. Изменение нормальной густоты цементного теста в зависимости от вида и содержания органоминерального модификатора.

Содержание модификатора, % от массы вяжущего:
 1 – с известной добавкой 0,4 %ГПД; 2 – с органоминеральным гидрофобизирующим модификатором 0,4 %ОМЭ

Состав гидрофобизирующего органоминерального модификатора ОМЭ в виде прямой эмульсии представлен в табл. 1.

Рассмотрим влияние гидрофобизирующих органоминеральных модификаторов на нормальную густоту и сроки схватывания цементных паст. Для изготовления модифицированной бетонной смеси в качестве вяжущего использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5Н соответствующий требованиям ГОСТа 31108-2003 «Цементы общестроительные. Технические условия». Для сравнения в опытах использовали известную

гидрофобно-пластифицирующую добавку ГПД (рисунок 2). В результате эксперимента нами установлено, что нормальная густота вначале резко снижается с увеличением содержания модификатора в цементном тесте, а затем процесс стабилизируется. Дальнейшее увеличение дозировки модификатора на показатель нормальной густоты практически не отражается. Оптимальные добавки гидрофобизирующих органоминеральных модификаторов и их влияние на нормальную густоту и сроки схватывания цементов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Нормальная густота и сроки схватывания с предлагаемым органоминеральным модификатором

| Добавка, % от массы вяжущего | Нормальная густота, % | Сроки схватывания теста, ч | |
|------------------------------|-----------------------|----------------------------|-------|
| | | начало | конец |
| Контрольный (Без добавки) | 26,0 | 1,45 | 9,10 |
| 0,4 % ГПД | 24,0 | 1,55 | 6,34 |
| 0,4 % ОМЭ | 23,0 | 1,50 | 5,50 |

Увеличение содержания добавок сверх оптимального, по-видимому, способствует уменьшению толщины сольватных оболочек на поверхности частичек цемента, что дополнительно повышает количество свободной воды и резко снижает молекулярные силы взаимодействия между соседними частицами [2]. При этом водоудерживающая способность дисперсной фазы (цемента) снижается, что приводит к водоотделению. При этом количество свободной воды в системе «цемент-вода» в единице объема сводится к минимуму, твердые частицы максимально сближаются и за счет механического сцепления между ними, ухудшаются реологические свойства системы [6].

Далее были проведены исследования (рис. 3) растворной смеси с предлагае-

мым модификатором, который выгодно отличается по показателям водоотделения от смеси содержащих известную добавку ГПД.

Результаты исследований показали, что предлагаемый органоминеральный модификатор ОМЭ позволяет снизить водотделение растворной смеси до 40 % в сравнении со смесью без добавок и до 20 % – с известной добавкой ГПД.

Установлено, что помимо эффективного разжижающего эффекта, предлагаемый модификатор обладает одновременно ускоряющим структурообразующим действием. Изменение во времени подвижности бетонных смесей с органоминеральными модификаторами представлено в табл. 3.

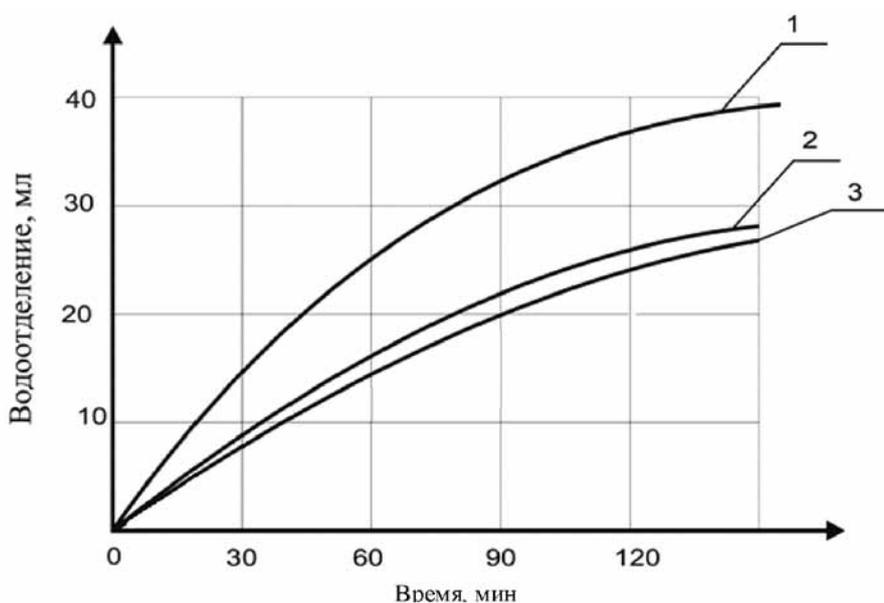


Рис. 3. Водоотделение модифицированных растворных смесей при (В/Ц=0,4):
1 – растворная смесь без добавки; 2 – то же, с добавкой ГПД; 3 – то же, с ОМЭ

Таблица 3

Изменение во времени подвижности бетонных смесей с органоминеральными модификаторами

| Вид модификатора | В/Ц | Осадка конуса (см) после затворения, через мин | | | | | | |
|---------------------------|------|--|----|----|----|-----|-----|-----|
| | | 5 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
| Без добавок (контрольный) | 0,5 | 14 | 13 | 12 | 9 | 6 | 5 | 4 |
| 0,4 % ОМЭ | 0,42 | 20 | 19 | 18 | 17 | 15 | 12 | 9 |
| 0,4 % ГПД | 0,46 | 21 | 21 | 21 | 20 | 19 | 17 | 13 |

Полученные данные о водоотделении и подвижности бетонных смесей с добавками согласуются с фундаментальными работами М.И. Хигеровича, В.Г. Батракова, Г.И. Горчакова, В.И. Соловьева, Ткач Е.В. и др. [1,2,6-8].

Исследования структурных особенностей и фазового состояния цементного камня позволяет решить вопрос о целесообразности выбора модификаторов в составе бетона. Изучение твердой фазы включает различные методы исследований, в том числе, рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ структуры, как известно, позволяет определить минеральный состав

новообразований. Исследование фазового состояния и микроструктуры цементного камня с модификаторами представлено в виде рентгенограмм (рисунок 3), из которых видно, что продуктами твердения цементного камня являются: гелеобразные гидратные фазы с M_{ax} 16Å и 11Å (аморфные) с признаками структуры двух типов тоберморитов; кристаллические гидратные фазы портландит $Ca(OH)_2$ (4,918; 2,61; 1,928Å) и $CSH(I)$ (3,037; 1,44Å). Цементный камень также содержит определенное количество негидратированных цементных минералов C_3S (алит) – 2,776; 2,56; 1,796Å и C_2S (2,932; 2,745; 1,594Å).

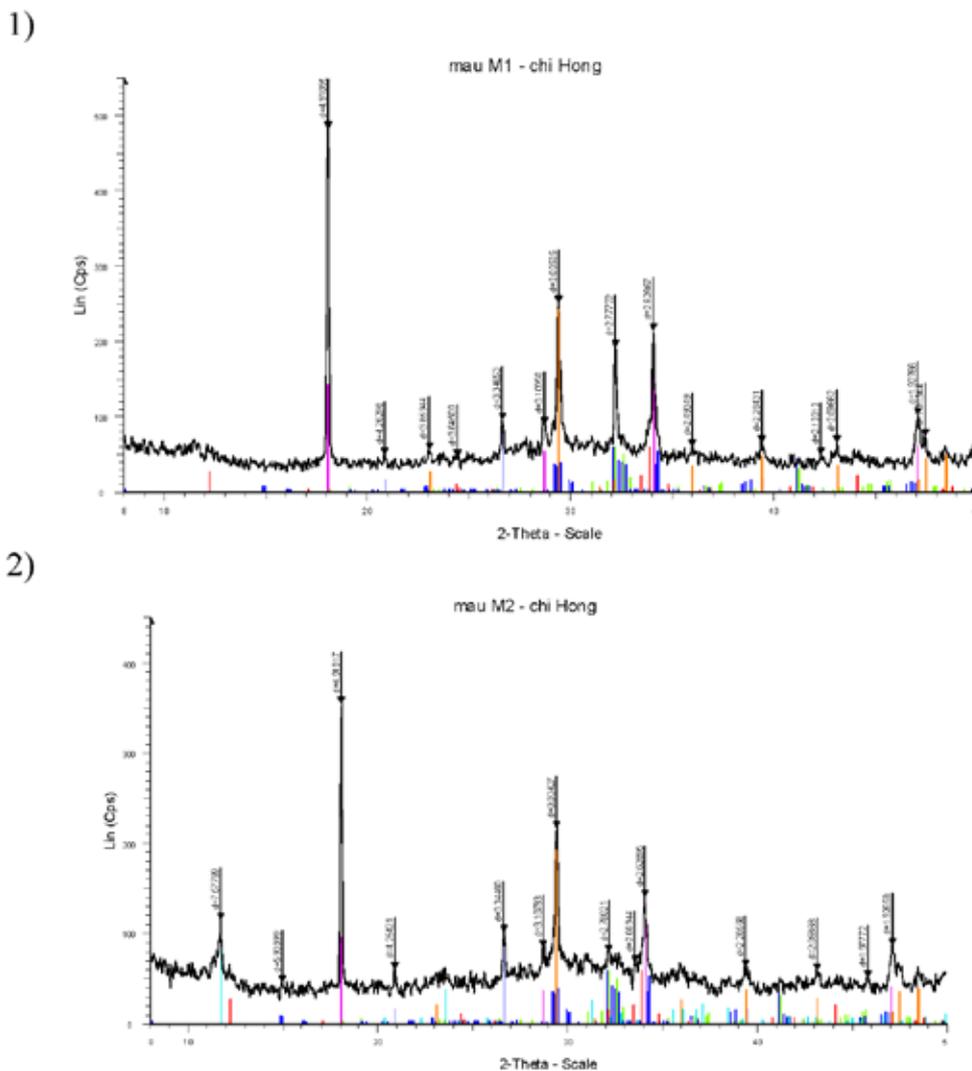


Рис. 4. Рентгенограммы цементного камня через 28 суток твердения:
 1 – с модификатором 0,4 % ГПД; 2 – с модификатором 0,4 % ОМЭ

Таблица 4

Данные рентгенофазового анализа цементного камня с различными модификаторами

| Наименование добавки | Расход добавки, % от массы цемента | Интенсивности рентгеновского рассеяния (о.е.) | | | | |
|---------------------------------|------------------------------------|---|------------------------|---------------------|-------------------|----------------------|
| | | гидратные фазы | | | | клинкерные минералы |
| | | аморфные | | кристаллические | | |
| | | $\sum J_{14 \text{ \AA}}$ | $\sum J_9 \text{ \AA}$ | $\sum J_{Ca(OH)_2}$ | $\sum J_{CSH(I)}$ | $\sum J_{C_2S+C_3S}$ |
| Без модификаторов (контрольный) | - | 20,2 | 0,52 | 0,85 | 7,3 | 4,2 |
| 0,4%ГПД (известная) | 0,4 | 14,3 | - | 0,40 | 7,4 | 5,0 |
| 0,4%ОМЖ | 0,4 | 12,1 | - | 0,25 | 7,8 | 6,2 |

Количественные оценки вышеуказанных фаз охарактеризованы суммарной площадью аморфных гало и основных кристаллических линий для каждой фазы $\sum J$ в относительных единицах. Результаты фазового анализа цементного камня с добавками приведены в табл. 4. Данные таблицы указывают, что предлагаемый гидрофобизирующий органоминеральный модификатор ОМЭ способствует:

– повышению количества кристаллической гидратной фазы CSH(I) ($\sum J$ от 7,3 до 7,8 о.е. последовательно с добавками с учетом возможной карбонизации).

– снижению процессов образования гелеобразных гидратных аморфных составляющих

($\sum J_{14 \text{ \AA}}$ от 20,2 до 12,1 о.е.).

По сравнению с добавкой ГПД этот процесс характеризуется снижением интенсивности линий от 20,2 до 12,1 о.е.;

– снижению количества кристаллического новообразования портландита $Ca(OH)_2$, $\sum J$ снижается от 0,85 до 0,25 о.е. Необходимо отметить, что предлагаемые добавки несколько снижают способность взаимодействия клинкерных минералов с водой ($\sum J_{C_2S+C_3S}$ возрастает от 4,2 до 6,2 о.е.). Этот же процесс с добавкой ГПД снижается от 4,2 до 5,0.

Таким образом, анализ результатов фазового состава цементного камня с добавками указывает на следующие особенности:

– добавки к цементу снижают количество гидратных аморфных составляющих ($\sum J_{14 \text{ \AA}}$);

– снижается количество портландита $Ca(OH)_2$, наибольший эффект дает добавка ГПД;

– повышается количество кристаллической гидратной фазы CSH(I), наибольший эффект оказывают добавки ГПД;

– максимальный запас клинкерных минералов соответствует модификатор ОМЭ.

Из полученных данных следует, что применение органоминерального модификатора ОМЭ улучшает параметры микроструктуры цементного камня, что способствует повышению эксплуатационных свойств бетона.

Список литературы

1. Хигерович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цемента, растворов и бетонов. – М., 1979. – С. 120–140.
2. Соловьев В.И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками. – Алматы: Наука, 1990. – С. 41–52.
3. Ткач Е.В. Комплексное гидрофобизирующее модифицирование бетонов. – М.: ФГБОУ ВПО МГСУ, 2011. – 232 с.
4. Ляпидевская О.Б., Безуглова Е.А. Эффективный обмазочный гидроизоляционный состав на минеральной основе для защиты подземных зданий и сооружений // Строительные материалы. – 2013. – №1 – С. 52–55.
5. Ткач Е.В., Соловьев В.И., Серова Р.Ф. Исследование пористости цементного камня, модифицированного комплексными органоминеральными модификаторами // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8-3. – С. 590–595.
6. Батраков В.Т. Модифицированные бетоны. Теория и практика. – 2е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат. – 1998. – 768 с.
7. Ткач Е.В., Семёнов В.С. Исследование влияния органоминеральной добавки на эксплуатационные свойства мелкозернистого бетона // Промышленное и гражданское строительство. – 2013. – № 9. – С. 16–19.
8. Ткач Е.В., Орешкин Д.В., Семенов В.С., Грибова В.С. Технологические аспекты получения высокоэффективных модифицированных бетонов заданных свойств // Промышленное и гражданское строительство. – 2012. – № 4. – С. 65–67.
9. Ляпидевская О.Б., Безуглова Е.А. Новый гидроизоляционный материал на минеральной основе для защиты подземных сооружений от воздействия агрессивной среды // Вестник МГСУ №1. 2011. Т. 1 // М.: 2011. – С. 127–130.